

## MÉTODOS QUÍMICOS PARA OBTENER EL $\text{BaSnO}_3$

Yasser Ochoa Muñoz <sup>1\*</sup>, Jorge Enrique Rodríguez Páez <sup>2</sup>

1: Estudiante de Maestría en Ingeniería Física, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

2: Docente e investigador, Grupo CYTEMAC - Departamento de Física, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

\*Contacto: yochoa@unicauca.edu.co

### RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron polvos cerámicos de estannato de bario puro ( $\text{BaSnO}_3$ ) utilizando dos métodos químicos: precipitación controlada y precursor polimérico (Pechini). Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando: espectroscopia infrarroja, DRX y MEB. Estos polvos presentaron al  $\text{BaSnO}_3$  como única fase a temperaturas de  $1250^\circ\text{C}$ , para precipitación, y  $950^\circ\text{C}$ , para Pechini, temperaturas de síntesis menores a las requeridas en el método convencional ( $> 1350^\circ\text{C}$ ).

**Palabras Clave:** *Estannato de bario, precipitación controlada, Pechini, Caracterización*

### ABSTRACT

In this paper, ceramic powders of pure barium stannate ( $\text{BaSnO}_3$ ) were obtained by two chemical methods: controlled precipitation and polymeric precursor (Pechini). The ceramic powders were characterized using: IR spectroscopy, XRD and SEM. These powders did show to  $\text{BaSnO}_3$  as only crystalline phase at temperatures of  $1250^\circ\text{C}$ , to precipitation, and  $950^\circ\text{C}$ , to Pechini. The synthesis temperature for these methods was lower that required in the conventional process ( $> 1350^\circ\text{C}$ ).

**Keywords:** *Barium stannate, Synthesis, Controlled precipitation, Pechini, Characterization*

## 1 INTRODUCCIÓN

Existen tres compuestos del sistema binario  $\text{BaO} - \text{SnO}_2$ , los cuales son:  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ba}_2\text{SnO}_4$ , siendo el primero de estos el más conocido, más investigado y el compuesto más empleado tecnológicamente. Éste presenta una estructura tipo perovskita cúbica, con una constante de red de  $a = 4.1163 \text{ \AA}$  [1].

El  $\text{BaSnO}_3$  es utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades dieléctricas, destacándose como condensador, varistor, conductor transparente, electrodo electrocatalítico, celda fotovoltaica y sensor de gas, entre otras [2-3]. El interés de esta perovskita se debe, principalmente, a la fácil modificación de sus propiedades eléctricas y también a su estabilidad a altas temperaturas. Como sensor de gas, actualmente el  $\text{BaSnO}_3$  es un material muy prometedor para detectar gases a alta temperatura [4], por su sensibilidad, selectividad y estabilidad, especialmente aquellos que se generan en los procesos de combustión.

El compuesto BaSnO<sub>3</sub> comercial es de poca manufactura y con características básicas. Las propiedades dieléctricas de los cerámicos policristalinos de BaSnO<sub>3</sub> dependen del método de preparación del polvo cerámico, de la temperatura y de la atmósfera utilizada para realizar los tratamientos térmicos. La síntesis de los polvos cerámicos de BaSnO<sub>3</sub>, se ha realizado a través de diferentes métodos, entre ellos: sol-gel, co-precipitación de oxalatos o hidróxidos, precursor polimérico, hidrotermal, y reacciones en estado sólido [5-6].

En este artículo se describen y comparan adecuadamente los dos métodos de síntesis usados en este trabajo para obtener el BaSnO<sub>3</sub>, considerando un adecuado control de los mismos y por lo tanto su reproducibilidad, para garantizar las propiedades y estructura deseadas en el producto final. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Obtención de los polvos cerámicos

#### 2.1.1 Método de precipitación controlada

Para sintetizar el estanato de bario, BaSnO<sub>3</sub>, se prepararon independientemente soluciones acuosas, 0.1M de HNO<sub>3</sub> (Carlo Erba 99%), donde se disolvió el precursor de estaño, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt 99.6%), y en la otra el precursor de bario, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (J.T. Baker). Las soluciones se agitaron constantemente a 300 r.p.m., a una temperatura de 50°C, hasta que no se observaron partículas del precursor en suspensión ni sedimentadas; estas soluciones se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Luego, a cada una se le adicionó hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH-Mallinckrodt 28%) a una velocidad de 0.034 mL/s, utilizando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685). La variación del pH del sistema, para cada solución, se registró con un pH-metro (Metrohm 744), con electrodo de vidrio, y la conductividad específica del sistema se midió con un conductímetro (modelo MC126 marca Toledo). A medida que se adicionaba el NH<sub>4</sub>OH, a cada solución, se registraron simultáneamente el pH y la conductividad específica del sistema para graficar los datos obtenidos en función del volumen adicionado de precipitante, NH<sub>4</sub>OH, obteniéndose así las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, para los sistemas de estaño y bario. Estas curvas se utilizaron para determinar el valor más adecuado de pH al que se deberían llevar las soluciones para obtener los precipitados respectivos. Las suspensiones obtenidas, se dejaron envejecer durante 1 día y posteriormente se mezclaron utilizando el ultraturrax T50. Se probó eliminar el solvente del sistema filtrando al vacío, utilizando para ello la bomba Buchi B-169, pero se perdía mucho precipitado por lo que se optó por calentar el sistema a una temperatura de 80°C para volatizar la fase líquida presente. El sólido seco se maceró en un mortero de ágata y el polvo obtenido se atacó químicamente con una solución de ácido clorhídrico, en una concentración de 0,1M, para eliminar el carbonato de bario que se formó en las muestras [9]. Posteriormente, este sólido seco se molió en un mortero de ágata y se trató térmicamente a diferentes temperaturas; el polvo obtenido al final de este proceso fue el que se caracterizó.

### 2.1.2 Método de precursor polimérico (Pechini)

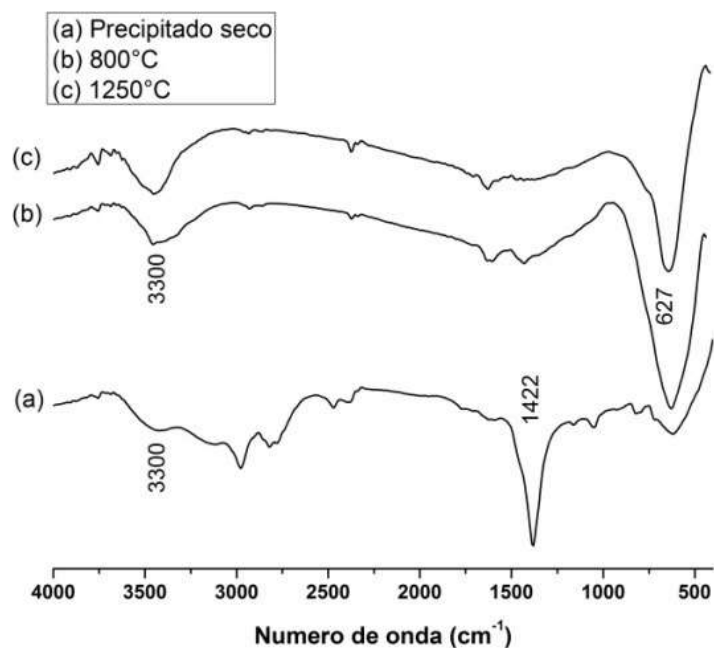
En el método Pechini se mezclaron, inicialmente a 70°C, etilenglicol (Mallinckrodt) y ácido cítrico (Merck) en ciertas cantidades para obtener una relación 4:1, respectivamente, de estos reactivos. A la solución de etilenglicol y ácido cítrico, a temperatura ambiente, se le adicionaron el  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , en cantidades determinadas por la estequiometría del óxido mixto que se deseaba obtener. Se garantizó que la solución obtenida fuera totalmente transparente, condición que indica una mezcla uniforme de los diferentes reactivos y el favorecimiento de la formación del citrato. Luego, a la mezcla obtenida, se le adicionó  $\text{NH}_4\text{OH}$  para llevarlo a un pH básico, garantizando que no se formaran precipitados en el sistema. Después de la adición del hidróxido de amonio, el sistema se trató térmicamente a una temperatura de 140°C, bajo agitación continua, para favorecer las reacciones de poliesterificación y por lo tanto la conformación de la resina. La resina obtenida se pre-calcinó a una temperatura de 350°C, durante dos (2) horas, obteniéndose un sólido negro muy fino, con alto contenido de carbono. Este material pre-calcinado se sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para obtener el  $\text{BaSnO}_3$ . Los polvos obtenidos, al finalizar los procesos de síntesis, se caracterizaron usando espectroscopia IR), DRX y MEB (JEOL 5910LV SEM). Para obtener los espectros IR se empleó el equipo Termo Nicolet IR200 y la muestra a analizar se conformó mezclando el sólido sintetizado y KBr, para obtener la pastilla. Los difractogramas de rayos x se obtuvieron utilizando el equipo X TEL-X-OMETER TEL. 580 con una fuente de Cu ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) y a un voltaje de trabajo de 30 Kv.

## 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

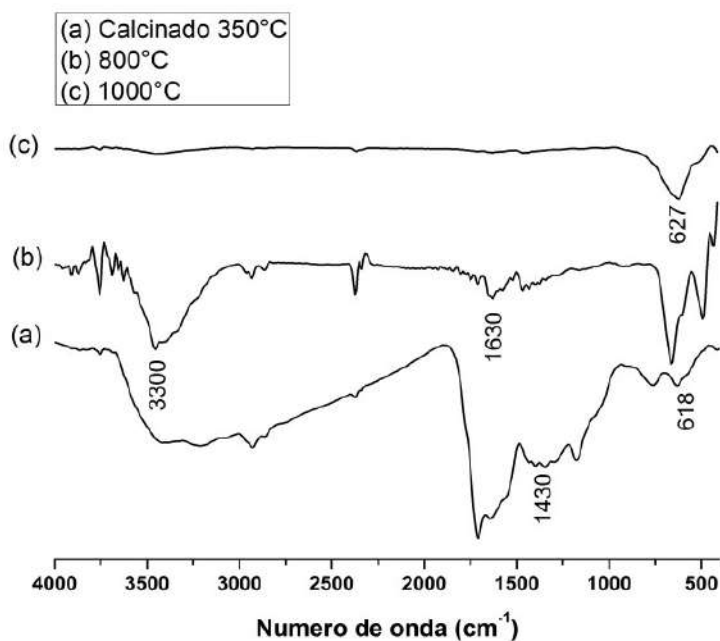
### 3.1 Estudio del tratamiento térmico sobre las características de los polvos cerámicos

Para tener información sobre la evolución de los grupos funcionales, durante la cristalización del polvo cerámico, los polvos secos obtenidos al finalizar el método de precipitación controlada se caracterizaron empleando espectroscopia IR. En la figura 1 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras tratadas térmicamente a 100, 800 y 1250°C. Los resultados indican la presencia en el sólido de hidroxilos, bandas alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  evidenciando la presencia de agua absorbida en las muestras, y  $\text{NO}_3^-$ , banda ubicada a  $1385\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$  [7]. La banda más evidente es la ubicada a  $627\text{ cm}^{-1}$  y que corresponde a un modo vibracional del grupo Sn-O en el del  $\text{SnO}_3^{2-}$  [2], y que se podría utilizar para evidenciar la existencia del  $\text{BaSnO}_3$ . La banda a  $1422\text{ cm}^{-1}$  se asoció al  $\text{BaCO}_3$  [2, 8], tal que su intensidad disminuyó a temperaturas altas. Esta banda apareció en la mayoría de los espectros indicando que el  $\text{BaCO}_3$  se encontraba en las muestras como una fase adicional, no deseada, y que había que eliminarla.

En la figura 2 se observan los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas por el método Pechini, calcinadas a 350°C y posteriormente tratada térmicamente a 800 y 1000°C. Los espectros presentan una banda a  $3440\text{ cm}^{-1}$  que se puede asociar al modo vibracional de tensión del H-OH, mientras que la banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondería al modo de flexión del agua. La banda a  $1430\text{ cm}^{-1}$  se podría asociar a la vibración de grupos orgánicos C-H residuales [8]. En los espectros se puede observar la banda a  $618\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al Sn-O [2], que se hace más evidente con el tratamiento térmico a 1000°C; esta banda es la más intensa en este espectro y se podría utilizar para evidenciar la existencia del  $\text{BaSnO}_3$ .



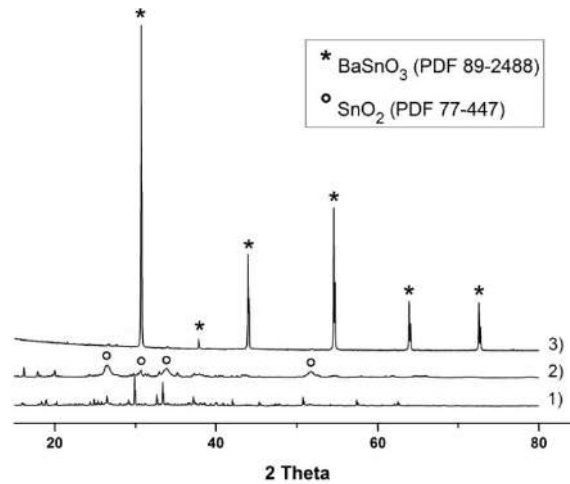
**Figura 1.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema SnCl<sub>2</sub>-Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH, método de precipitación controlada, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.



**Figura 2.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema SnCl<sub>2</sub>-Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH, método Pechini, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

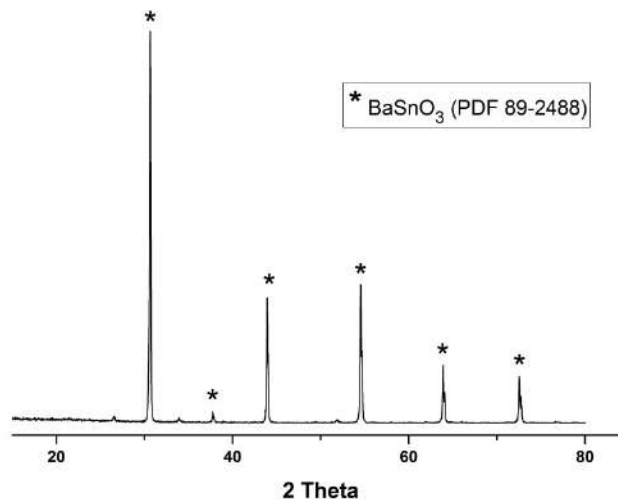
### 3.2 Fases cristalinas presentes en los sólidos

Los difractogramas de la figura 3, correspondientes a las muestras obtenidas por el método de precipitación controlada, indican que a temperaturas menores de 1000°C las muestras presentan principalmente la fase cristalina del SnO<sub>2</sub>, casiterita (PDF 77-447), pero que al tratarlas a una temperatura mayor, específicamente a 1250°C, se logró la cristalización de las mismas obteniéndose como fase cristalina principal el BaSnO<sub>3</sub> puro (PDF 89-2488).



**Figura 3.** Difractogramas de DRX de muestras sólidas del sistema Ba-Sn, método de precipitación controlada, secadas a 100°C (1), y tratadas a 800 (2) y 1250°C (3) por 2 horas.

Los difractogramas de la figura 4 corresponden a los sólidos obtenidos por el método Pechini, sometidos a tratamientos térmicos a 1000°C durante 2 horas, y ellos muestran como principal fase cristalina el BaSnO<sub>3</sub> (PDF 89-2488).

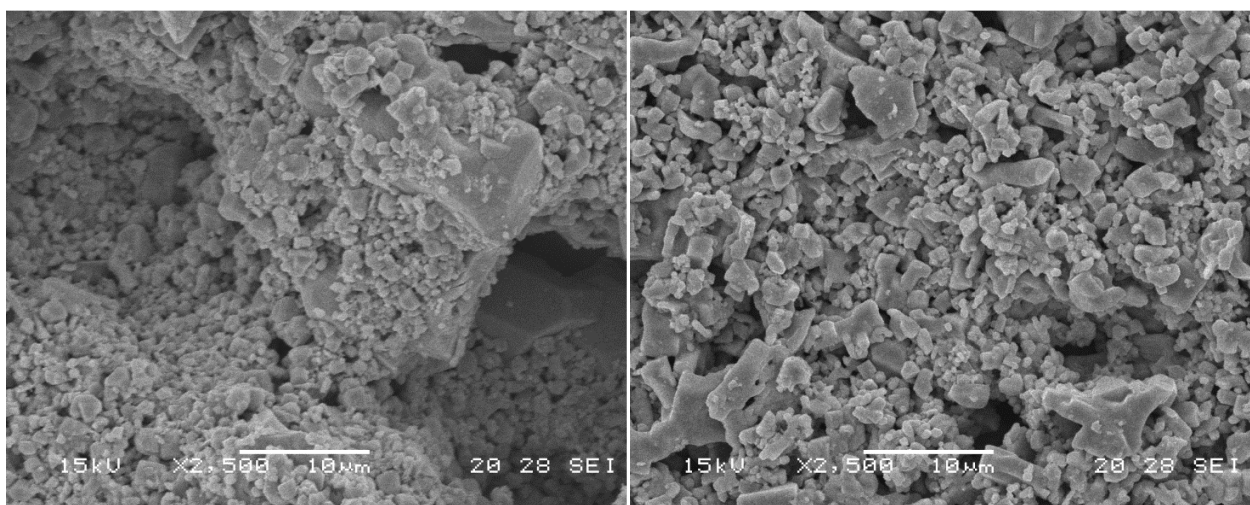


**Figura 4.** Difractogramas de DRX de muestras sólidas del sistema Ba-Sn, método de precursor polimérico (Pechini), tratadas a 1000°C por 2 horas.

Los difractogramas de las figuras 3 y 4 indican que para las muestras sintetizadas por el método Pechini se obtuvo el BaSnO<sub>3</sub> a 1000°C, una temperatura menor que la que se requirió en el método de precipitación controlada, 1250°C.

### 3.3 Microestructura de los polvos cerámicos sintetizados

En la figura 5 se muestran las micrografías de MEB de polvos cerámicos de BaSnO<sub>3</sub> tratados térmicamente a 1250°C, obtenidos por el método de precipitación controlada (figura 5(a)), y a 1000°C, los sintetizados por el método de Pechini (figura 5(b)). En ellas se observa la presencia de aglomerados mayores a 5 µm, constituidos por partículas menores a 1 µm (sub-micrónicas), que presentan, principalmente, formas irregulares.



(a)

(b)

**Figura 5.** Fotografías obtenidas con MEB de polvos de BaSnO<sub>3</sub> sintetizados por: (a) el método de precipitación controlada a 1250°C y (b) el método de precursor polimérico (Pechini) a 1000°C.

### 3 CONCLUSIONES

Utilizando las rutas de síntesis propuestas en este trabajo, precipitación controlada y Pechini, se pudieron obtener polvos de BaSnO<sub>3</sub> de manera controlada y reproducible. Los resultados de DRX mostraron que los sólidos obtenidos por los métodos de precipitación controlada y Pechini, tratados a 1250 y 1000°C respectivamente, presentaron como única fase cristalina el BaSnO<sub>3</sub> de interés. Por otro lado, en los espectros IR correspondientes a estas muestras fue evidente una banda ubicada entre 618-627 cm<sup>-1</sup>, que se puede asociar a un modo vibracional del grupo Sn-O en el SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que se podría utilizar para evidenciar la existencia del BaSnO<sub>3</sub>.

El tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras favoreció la formación de aglomerados con un tamaño < 10 µm, para las sintetizadas por el método de precipitación controlada, y < 5 µm, para las obtenidas por el método Pechini.

#### 4 AGRADECIMIENTOS

A la VRI de la Universidad del Cauca por la financiación del proyecto ID 3587 y su apoyo logístico.

#### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vorgelegt V., Wensheng L. “Synthesis of nanosized BaSnO<sub>3</sub> powders”. Tesis doctoral en Ingeniería de las Ciencias Naturales, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Saarlandes, Saarbrücken - Alemania, pp. 1-2, 2002.
2. Wensheng L., Helmut S., “Lyothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO<sub>3</sub> powders”. Journal Ceramics International, vol. 34, pp. 645–649, 2008.
3. Jarzebski Z.M., Marton, J. P. “Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials first part preparation and defect structure”. Journal Electrochemical Society, vol. 7, pp. 199-205, 1976.
4. Cerdà J., Arbiol J., Dezanneau G., Díaz R., Morante J.R. “Perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders for high temperature gas sensor applications”. Sensors and Actuators B, vol. 84, 2002, pp. 21–25.
5. Cuervo Farfán J., Arbey Rodríguez J., Fajardo F., Vera López E., Landínez Téllez D. A., Roa Rojas J., “Structural properties, electric response and electronic feature of BaSnO<sub>3</sub> perovskite. Physica B, vol. 404, pp 2720–2722, 2009.
6. Premakumara Udawatte C., Kakihana M., Yoshimura M., “Preparation of pure perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders by the polymerized complex method at reduced temperature”, Solid State Ionics, vol. 108, pp. 23–30, 1998.
7. Ararat C., Mosquera A., Parra R., Castro M.S., Rodríguez-Páez J. E. “Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route”. Materials Chemistry and Physics, vol. 101, pp. 433–440, 2007.
8. The Infrared Spectra Handbook of Inorganic Compounds, Bio Rad, Sadtler Division, USA, 1984.